

Reactor with porous ceramic wall and method for obtaining hydrocarbons from methane

Patent Number: ES2079996

Publication date: 1996-01-16

Inventor(s): CORONAS CERESUELA JOAQUIN (ES); MONZON BESCOS AMTONIO (ES); SANTAMARIA RAMIRO JESUS (ES); MENENDEZ SASTRE MIGUEL (ES)

Applicant(s): UNIV ZARAGOZA (ES)

Requested Patent: ☐ ES2079996

Application Number: ES19930001314 19930614

Priority Number(s): ES19930001314 19930614

IPC Classification: C07C2/84; B01J12/00; B01J8/06

EC Classification: B01J8/00L4, B01J19/24P

Equivalents:

Abstract

Reactor with porous ceramic wall and method for obtaining ethane, ethylene and other hydrocarbons from methane. A feed containing methane passes through a catalyst bed wholly or partly placed to one side of a porous medium through which a gas containing oxygen permeates. Ethane, ethylene and other hydrocarbons are obtained, together with oxides of carbon and hydrogen. The hydrocarbon selectivity which can be achieved for a given level of methane conversion is greater than in a fixed bed reactor in which the reagents are fed simultaneously to the reactor inlet.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 N.º de publicación: **ES 2 079 996**

21 Número de solicitud: 9301314

51 Int. Cl.º: C07C 2/84

B01J 12/00

B01J 8/06

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: 14.06.93

43 Fecha de publicación de la solicitud: 16.01.96

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.01.96

71 Solicitante/s: Universidad de Zaragoza
Ciudad Universitaria,
Plaza de San Francisco s/n
Zaragoza, ES

72 Inventor/es: Menéndez Sastre, Miguel;
Santamaría Ramiro, Jesús;
Monzón Bescós, Antonio y
Coronas Ceresuela, Joaquín

74 Agente: No consta

54 Título: Reactor con pared de cerámica porosa y método para obtener hidrocarburos a partir de metano.

57 Resumen:

Reactor con pared de cerámica porosa y método para obtener etano, etileno y otros hidrocarburos a partir de metano.

Una alimentación conteniendo metano atraviesa un lecho de catalizador colocado en todo o en parte a un lado de un medio poroso a través del cual se permea un gas conteniendo oxígeno. Se obtienen etano, etileno y otros hidrocarburos, así como óxidos de carbono e hidrógeno. La selectividad a hidrocarburos que puede alcanzarse para un determinado grado de conversión de metano es mayor que en un reactor de lecho fijo en el que se introduzcan simultáneamente los reactivos a la entrada del reactor.

ES 2 079 996 A1

DESCRIPCION

Reactor y método la obtención de hidrocarburos a partir de metano

Campo técnico de la invención.

La presente invención, según se expresa en el anunciado de la siguiente memoria descriptiva, se encuadra dentro del campo de los métodos de producción de hidrocarburos a partir de metano por reacción con oxígeno.

Estado de la técnica.

La reacción de dimerización oxidativa de metano, también denominada acoplamiento oxidativo de metano, permite obtener etano, etileno y otros hidrocarburos más valiosos y más fácilmente transportables, haciendo reaccionar al metano con oxígeno u otro gas oxidante, normalmente en presencia de un catalizador. También se ha llevado a cabo esta reacción haciendo reaccionar al metano con un óxido metálico reducible, que posteriormente debe ser reoxidado con aire u oxígeno.

Está generalmente aceptado que la reacción mencionada procede por un mecanismo de reacciones de dimerización en fase gas de radicales metilo, los cuales se generan principalmente por la interacción del metano con superficies catalíticas adecuadas. Simultáneamente puede producirse una oxidación a CO y CO₂ de parte del metano y de los productos de la reacción. Desde un punto de vista económico es deseable que se reduzca al mínimo la formación de óxidos de carbono, manteniendo una conversión de metano suficientemente alta.

La mayor parte de los desarrollos en este área se han centrado en la búsqueda de catalizadores activos y selectivos, de los que se han descrito un alto número desde que se publicó por primera vez un trabajo científico sobre esta reacción (G.E. Keller y M.M. Bhasin, J. Catal., 73 (1982) 9). Un resumen de los diversos tipos de catalizador ensayados puede encontrarse en diversas revisiones (por ejemplo, R.D. Srivastava, P. Zhou, G.J. Stiegel, V.U.S. Rao y G. Cinquegrane, Catalysis, Vol. 9, p. 183 (Specialist periodical report) Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992). En ocasiones se introducen promotores halógenos en la fase gas o en la fase catalítica, con objeto de aumentar la selectividad (por ejemplo véase la patente US 4.634.800).

A pesar del gran esfuerzo investigador desarrollado en este campo, que se traduce en más de 600 publicaciones y 200 patentes, los rendimientos obtenidos hasta el momento no permiten la industrialización del proceso de forma rentable en las condiciones de mercado actuales. Asimismo, son poco frecuentes las mejoras introducidas en el proceso por modificaciones en el modo de contacto entre los reactantes. En las primeras patentes presentadas por Atlantic Richfield Co. (ARCO) (patentes 4.443.644 a US 4.443.649) se describen como posibles tipos de reactor a utilizar

- a) un lecho fijo con un óxido reducible, sujeto a ciclos de reacción y reoxidación
- b) lechos móviles o circulantes de óxidos reducibles, regenerando el óxido metálico en otro reactor
- c) un lecho de catalizador con coalimentación de metano con oxígeno o aire

Un examen de las cinéticas de acoplamiento oxidativo de metano descritas en la bibliografía (véase por ejemplo la revisión de Y. Amenomiya, V.I. Birss, M. Golezdzinowski, J. Galuszka y A.R. Sanger, Catal. Rev. 32(3) (1990) 163) muestra que, para la mayor parte de los catalizadores, el orden cinético aparente de reacción del oxígeno para la formación de etano y etileno (productos deseados), es menor que para la formación de CO y CO₂ (productos indeseables). Por lo tanto la formación de óxidos de carbono resulta predominante a altas presiones parciales de oxígeno, y la formación de hidrocarburos resulta favorable a presiones parciales de oxígeno bajas y altas presiones parciales de metano. Esto significa que los modos de contacto en los que se mantenga una concentración de oxígeno baja a lo largo del reactor deberían aumentar la selectividad hacia la formación de hidrocarburos.

El requerimiento de una baja concentración de oxígeno en fase gas puede interferir con la necesidad de obtener conversiones de metano aceptables. La alternativa mencionada en la que se utiliza un óxido metálico reducible para obtener el oxígeno a la reacción requiere que este óxido metálico sea reoxidado con oxígeno en fase gas en ausencia de hidrocarburos.

Otra alternativa para obtener bajas concentraciones de oxígeno en fase gas, manteniendo niveles de

conversión razonables implica el uso de sistemas de contacto en los que se puede añadir el oxígeno a medida que va siendo consumido por la reacción. Una de estas alternativas, un reactor de lecho fijo con alimentación de oxígeno distribuida en varios puntos a lo largo del mismo, ha sido estudiada tanto teóricamente (J. Santamaría, E. Miró y E.E. Wolf, *Ind. Eng. Chem. Research*, 30 (1991) 1157; J. Santamaría, M. Menéndez, J.A. Peña y J.I. Barahona, *Catal. Today*, 13 (1992) 353) como experimentalmente (V.R. Choudhary, S.T. Choudhary, A.M. Rajpout y V.H. Rane, *J. Chem. Soc. Commun.*, 20(1989)1526; K.J. Smith, T.M. Painter y J. Galuska, *Catal. Letter*, 11 (1991) 301). Los resultados obtenidos muestran claramente que un reactor con alimentación de oxígeno distribuida en varios puntos es potencialmente ventajoso para mejorar la selectividad a un nivel dado de conversión.

Otro sistema que, en las condiciones adecuadas, puede proporcionar una concentración de oxígeno baja en contacto con el catalizador es el reactor de lecho fluidizado, que también ha sido utilizado para acoplamiento oxidativo de metano (por ejemplo, J.H. Edwards, R.J. Tyler y S.D. White, *Energy and Fuels*, 4 (1990) 85; J.H. Edwards, V.T. Do y R.J. Tyler, *Catal. Today*, 6 (1990) 452; R. Andorf y M. Baerns, *Catal. Today*, 6 (1990) 445). En este caso, la fase burbuja del lecho fluidizado puede actuar como un reservorio de oxígeno, del cual se transfiere oxígeno a la fase emulsión, a medida que disminuye su concentración al transcurrir la reacción química. Con una selección adecuada de las condiciones de operación, puede mantenerse una baja concentración de oxígeno en la fase emulsión, y por tanto disminuir la formación de CO y CO₂.

Finalmente, los llamados reactores de membrana se pueden usar también como sistemas para trabajar con una baja concentración de oxígeno durante la operación. Se han llevado a cabo ensayos de reacción utilizando membranas catalíticas no porosas (K. Omata, S. Hashimoto, H. Tominaga y K. Fujimoto, *Appl. Catal.* 52 (1989) L1; T. Nozaki, O. Yamasaki, K. Omata y K. Fujimoto, *Chem. Eng. Sci.*, 47 (1992) 2945; A.G. Anshits, A.N. Shigapov, S.N. Vereshchagin y V. N. Shevin, *Catal. Today*, 6 (1990) 593). Aunque se pueden obtener buenas selectividades utilizando esta configuración, el principal inconveniente es la baja conversión obtenida, debido a los bajos caudales de oxígeno difundido a través de la membrana. Una patente de este tipo de reactor (US 4.791.079) consiste en una membrana con una primera capa que es un conductor iónico y de oxígeno, que forma una capa cerámica impermeable y una segunda capa asociada a la primera que contiene un catalizador poroso. Por lo tanto, en esta patente el catalizador se encuentra asociado a la membrana y la difusión del oxígeno se realiza en estado iónico a través de una capa impermeable.

Otro tipo de reactor patentado por Linde A.G. (DE 3.607.118) para reacciones catalíticas, no específicamente para la reacción descrita en esta invención, consiste en un lecho de catalizador con un material inerte en su parte central, de forma que la mezcla reaccionante se introduce por el centro y difunde radialmente hacia afuera para alcanzar la zona activa. Esta patente difiere de la presentada en esta memoria en varios e importantes aspectos. Entre ellos cabe descartar que en el sistema presentado por Linde A.G., los reactivos se alimentan conjuntamente al reactor, además el material inerte no forma un cuerpo y está colocado de diferente forma.

Descripción de la invención.

La presente invención consiste en:

- a) un reactor, para la obtención de etano, etileno y otros hidrocarburos, en el cual uno o más lechos de catalizador apropiado para el acoplamiento oxidativo de metano están colocados a un lado de una pared porosa, que típicamente puede consistir en uno o más tubos cerámicos o bien en una estructura tipo "panal de abeja" (*honeycomb*). En caso de que se utilicen uno o más tubos cerámicos porosos, el catalizador puede estar colocado en el interior de los tubos o en el exterior. En el caso de que se utilice una estructura tipo "panal de abeja" parte de los canales pueden estar ocupados por el lecho de catalizador, y otros canales ser utilizados para la alimentación de oxígeno o para la colocación de instrumentos. Este reactor se mantiene a una temperatura adecuada para la reacción, típicamente entre 500 y 900°C.
- b) un procedimiento de operación, utilizando el reactor anterior, en el que la mezcla rica en metano (típicamente gas natural) se introduce directamente al lecho de catalizador por uno de sus extremos y un gas que contiene oxígeno (típicamente desde el 21% a más del 99% de oxígeno) se alimenta desde el otro lado permeando a través de la superficie lateral del cuerpo poroso, de forma que la entrada del oxígeno al lecho se puede realizar a lo largo de una parte o de todo el lecho. En el caso de que se utilice una estructura tipo "panal de abeja" la permeación de oxígeno se puede realizar desde el exterior de la estructura o bien desde los canales destinados a la alimentación de oxígeno.

La novedad de este tipo de reactor en el que el oxígeno no se introduce simultáneamente con el metano, como ocurre en los reactores convencionales de lecho fijo o de lecho fluidizado, sino permeando a través de la pared en la que está contenido el lecho de catalizador. También es diferente de otros tipos de reactores de membrana descritos, ya que en ellos la membrana no es porosa, sino densa, y por lo tanto el flujo de oxígeno a través de la membrana es por difusión de oxígeno disuelto en el sólido constituyente de la membrana. En el reactor descrito en esta patente, la membrana es porosa, y el flujo de oxígeno es tipo laminar o tipo Knudsen.

Este reactor y este modo de operación permiten mantener la concentración de oxígeno baja en todos los puntos del reactor y al mismo tiempo alcanzar una conversión de metano tan alta como se desee. Las ventajas que se derivan de esta disposición en comparación con los reactores de lecho fijo con coalimentación de metano y oxígeno son:

- i) una mayor selectividad a hidrocarburos (etano, etileno, propano, propileno, butenos, etc.), para una conversión de metano determinada, con lo que se obtiene un ahorro de materias primas (metano y oxígeno).
- ii) un mejor control de la temperatura del lecho catalítico, al no existir puntos con alta concentración de oxígeno, en los que la velocidad de reacción es alta y se genera una gran cantidad de calor. Una posibilidad de mejorar aún más este aspecto consiste en realizar la operación del lecho catalítico en condiciones de fluidización.
- iii) una mayor seguridad en la operación por los motivos mencionados en el punto anterior.

El catalizador puede ser cualquiera de los conocidos para operar con coalimentación de metano y oxígeno, o mezclas de los mismos, siendo posible, por ejemplo, operar con catalizadores conteniendo un óxido de un metal del grupo IA y otro del grupo IIA, u óxidos de tierras raras, o de plomo, de titanio o circonio, o combinaciones de los anteriores, pudiendo estar soportados en alúmina, sílice u óxido de magnesio, o bien sin soportar. No es objeto de esta patente el utilizar un catalizador u otro, siendo adecuado cualquiera de los catalizadores existentes, desarrollados para su uso con mezclas de reacción que contienen metano y oxígeno.

El cuerpo poroso utilizado debe tener una porosidad y una permeabilidad adecuada para suministrar el gas conteniendo oxígeno al lecho catalítico. Puede estar construido a base de una cerámica de porosidad aproximadamente uniforme o haber sido modificado mediante deposición de una capa de menor porosidad en la pared contigua al lecho de catalizador, de forma que la principal restricción al flujo se produzca por esta capa de baja porosidad. También, se puede utilizar una cerámica en la que se haya modificado la porosidad, de forma que la permeabilidad sea diferente a lo largo del lecho de catalizador, a fin de adecuar el aporte de oxígeno en diferentes zonas del lecho de catalizador. Las cerámicas utilizadas pueden ser impregnadas con sustancias catalíticamente activas o que modifiquen la posible actividad catalítica de la cerámica para evitar reacciones indeseadas. Esto se puede realizar por técnicas sol-gel, impregnación o cualquiera otra de las utilizadas habitualmente en la preparación de catalizadores. Puede existir una zona impermeable, de forma que la permeación se produzca únicamente en la sección en que se encuentra el lecho catalítico, o bien puede existir una zona impermeable antes o después de aquella en la que se produzca la permeación, de forma que parte del lecho catalítico se encuentre en una zona en la que no exista permeación de oxígeno. Si la zona en la que no hay permeación se encuentra al final del lecho de catalizador, se puede lograr una alta conversión de oxígeno. El gas conteniendo metano, el cual se alimenta al principio del lecho de catalizador, puede contener también una cantidad de oxígeno (típicamente menos del 25%).

Algunas formas posibles de configuración del reactor de acuerdo con lo ya expuesto se muestran en las Figuras 1 y 2. En la Figura 1 se muestra una disposición multitubular, de forma que el metano entra por uno de los extremos del reactor 3 y los productos de reacción salen por el otro extremo 4, mientras que el oxígeno se alimenta por una entrada lateral 1 y atraviesa los tubos de cerámica porosa 5, para alcanzar el catalizador 6, colocado en el interior de los tubos, produciéndose la reacción sobre este catalizador. Puede existir una purga de oxígeno 2.

La Figura 2 corresponde a un reactor con un cuerpo cerámico multicanal tipo "panal de abeja" 8, en el que el metano entra por la parte superior 3 y atraviesa el lecho de catalizador 6 colocado en el interior de los canales del cuerpo cerámico poroso tipo multicanal 8, saliendo los productos de reacción por la parte inferior 4. El oxígeno puede alcanzar el lecho catalítico permeando desde la cámara de distribución 9, o desde alguno de los canales 7 del soporte cerámico 8, dispuestos con un cierre en su extremo, a fin

de facilitar el acceso del oxígeno a los canales con catalizador 6.

Algunas posibles disposiciones del catalizador en los tubos o en el contenedor de "panal de abeja" se muestran en las figuras 3 y 4. En la Figura 3 se tiene un lecho de catalizador 13, cuyo inicio y final coincide con los extremos de la zona en la que se ha aplicado una capa impermeabilizante 10 al tubo cerámico 11, existiendo una capa cerámica de baja porosidad 12, en las paredes internas del tubo cerámico 11. La Figura 4 muestra una disposición en la que parte del lecho de catalizador 13 se encuentra en la zona impermeable 10 y parte fuera de ella.

Una variación sobre lo anterior sería colocar el lecho de catalizador en forma de corona cilíndrica, con lo que se facilitaría la transferencia de calor y de materia. En este caso, cada lecho de catalizador estaría dispuesto entre dos cilindros, al menos uno de los cuales sería poroso, y a través del cual permearía el gas conteniendo oxígeno, hasta llegar al lecho de catalizador donde se produce la reacción del oxígeno con el metano.

Modos de realizar la invención.

Habiendo descrito la invención, ésta se ilustra en el siguiente ejemplo, el cual no debe considerarse limitativo del alcance de la misma.

Ejemplo

El esquema del reactor utilizado en este ejemplo se ilustra en la figura 5. Un lecho de catalizador de Li/MgO, 13 con un diámetro de partícula entre 100 y 250 μm , se ha colocado en el interior de una membrana cerámica de ultrafiltración 17, modificada para actuar como distribuidor de oxígeno al lecho de catalizador. Esta membrana estaba originalmente formada por una membrana de alfa -alúmina de 0,2 μm de tamaño de poro nominal, soportada en un tubo de gamma-alumina, de 10 mm de diámetro exterior y 7 mm de diámetro interior, de 350 mm de longitud y con un tamaño de poro de 10 μm . Al ser el flujo permeado a través del tubo original excesivamente alto, incluso para gradientes de presión de oxígeno pequeños, se modificó la estructura porosa por medio de una serie de impregnaciones con sol de sílice. Tras la impregnación y la calcinación a 800°C los tubos de sílice-alúmina se impregnaron con una disolución de Li_2CO_3 para reducir su acidez superficial. Los ciclos de impregnación con sílice, calcinación, impregnación con Li_2CO_3 y calcinación se repitieron hasta obtener una reducción de la permeabilidad a aproximadamente 2.3 $\text{Ncm}^3/(\text{cm}^2 \text{ de área de permeación} \cdot \text{min} \cdot \text{bar})$.

El tubo cerámico se colocó dentro de una carcasa exterior 20 de acero inoxidable con entrada 18 y salida 19 de oxígeno. El oxígeno fluye por el espacio 14 entre la carcasa y el tubo a presiones controladas, de hasta 500 kPa. Por el interior del tubo cerámico se alimentó metano. El espacio entre el tubo cerámico y la carcasa de acero inoxidable se selló utilizando anillos de grafito 15 comprimidos por una pieza metálica roscada 16. El conjunto se calentó en un horno eléctrico con dos secciones de calentamiento independientes, a fin de alcanzar un perfil de temperaturas lo más uniforme posible a lo largo del lecho.

La zona de permeación se redujo a 140 mm, en los cuales se colocó el lecho de catalizador. La longitud restante del tubo cerámico hasta la entrada y la salida del mismo se cubrió con una capa de esmalte de óxido de titanio, de forma que resultaba impermeable al oxígeno.

La relación metano/oxígeno se ajustó variando la presión de oxígeno en la parte exterior del tubo, y el caudal de metano, usando medidores de flujo másico. La medida de la temperatura se realizó de dos formas:

- a) mediante dos termopares colocados en el interior de sendos tubos de cuarzo, cuyos extremos coinciden con los extremos del lecho de catalizador. En este caso el lecho de catalizador tenía forma cilíndrica, siendo la masa de catalizador en el lecho de 2.9 g.
- b) mediante dos termopares colocados en el interior de un único tubo de cuarzo que atraviesa todo el lecho, de forma que las puntas de los termopares coincidían con los extremos del lecho de catalizador. En este caso el lecho de catalizador tenía forma de corona cilíndrica. La masa de catalizador en el lecho era de aproximadamente 5.4 g.

En la Tabla I se muestran para las dos formas del lecho de catalizador mencionadas, varios valores de relación entre los caudales de metano y oxígeno alimentados y relación peso de catalizador/flujo de alimentación (W/F , en $\text{g} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$) los valores de conversión de metano (X_{CH_4}), conversión de oxígeno

ES 2 079 996 A1

(XO_2), selectividad a los diversos productos (SCO , SCO_2 , SC_2H_6 y SC_2H_4) y rendimiento total a hidrocarburos (RHCT), incluyendo productos de 3 (C_3) y 4 (C_4) átomos de carbono, que se obtienen en diversas condiciones, operando a una temperatura en los extremos del lecho de $750^\circ C$.

5 A fin de permitir la comparación, se ha operado también el sistema anterior utilizando coalimentación de los reactantes en un reactor de lecho fijo convencional, para lo que se ha sustituido el tubo cerámico por un tubo de cuarzo. En la Figura 6 se muestra como la selectividad a hidrocarburos totales (incluyendo C_3 y C_4) que se obtiene para un grado de conversión determinado (hasta aproximadamente 27% de conversión de metano en este caso) es sustancialmente mayor utilizando el dispositivo presentado en esta memoria. Los datos de esta figura se han obtenido utilizando un lecho cilíndrico anular. La reacción entre los signos utilizados y las condiciones de operación es:

A: coalimentación y relación metano/oxígeno= 2

15 B: coalimentación y relación metano/oxígeno= 3

C: permeación de oxígeno y relación metano/oxígeno= 2

D: permeación de oxígeno y relación metano/oxígeno= 3

TABLA I

Lecho	$CH_4:O_2$	W/F	XCH_4	XO_2	SCO	SCO_2	SC_2H_6	SC_2H_4	RHCT
CI	2:1	0.0262	23.72	52.94	6.46	28.33	15.32	40.80	15.47
LIN	2:1	0.0364	24.53	51.11	7.23	31.72	13.25	38.94	14.98
DRI	3:1	0.0245	18.12	61.56	5.99	22.28	18.32	45.13	13.00
CO	3:1	0.0433	19.19	65.58	6.40	27.21	13.99	43.89	12.74
CI	2:1	0.0121	21.02	40.73	11.10	24.10	23.25	35.77	13.62
LIN	2:1	0.0151	23.47	44.05	12.02	27.09	20.18	35.17	14.29
DRI	2:1	0.0242	26.53	54.92	13.07	35.47	14.22	31.95	13.65
CO-	3:1	0.0093	16.39	39.17	9.46	17.71	33.27	33.86	11.94
ANU	3:1	0.0151	20.75	62.44	9.33	22.31	26.41	34.94	14.19
LAR	3:1	0.0242	25.04	83.90	7.45	28.00	21.41	36.23	16.17

REIVINDICACIONES

1. Reactor para obtener etano, etileno y otros hidrocarburos a partir de un gas conteniendo metano y un gas conteniendo oxígeno caracterizado porque uno o varios lechos de catalizador se colocan en el interior o en el exterior de un cuerpo cerámico poroso, a temperaturas entre 500 y 900°C.
2. El reactor de la reivindicación 1, caracterizado porque se opcionalmente se usan varios tubos cerámicos, en el interior de los cuales se encuentra el lecho de catalizador, y en el exterior se encuentra un gas conteniendo oxígeno, o viceversa.
3. El reactor de la reivindicación 1, caracterizado porque opcionalmente se usa un cuerpo cerámico con estructura tipo "panal de abeja", estando el lecho de catalizador colocado dentro de parte o de todos los canales, pudiendo estar ocupados los canales en los que no exista lecho de catalizador por un gas conteniendo oxígeno o por instrumentos.
4. El reactor de la reivindicación 1, caracterizado porque opcionalmente el material cerámico es impermeable al oxígeno en parte de su longitud, pudiendo existir lecho de catalizador en la zona impermeable.
5. El reactor de la reivindicación 1, caracterizado porque opcionalmente las paredes interiores del cuerpo cerámico pueden estar revestidas en todo o en parte de una película cerámica con mayor resistencia al flujo de los gases que el resto del cuerpo cerámico.
6. El reactor de la reivindicación 1, caracterizado porque opcionalmente se añade al cuerpo cerámico, por impregnación, técnicas sol-gel o por otras técnicas, sustancias que le confieren o que modifican su posible actividad catalítica.
7. El reactor de la reivindicación 1, caracterizado porque opcionalmente se adecúa la permeabilidad del cuerpo cerámico poroso en distintas zonas para que el flujo de oxígeno que alcanza el lecho de catalizador sea variable a lo largo del mismo.
8. El reactor de la reivindicación 1, caracterizado porque opcionalmente el lecho catalítico se encuentra en estado fluidizado.
9. El reactor de la reivindicación 1, caracterizado porque opcionalmente el lecho fijo de catalizador tiene sección anular en lugar de circular, estando dispuesto el lecho en la corona anular comprendida entre dos cilindros, al menos uno de los cuales es poroso y actúa como distribuidor del gas conteniendo oxígeno.
10. Un método de obtención de hidrocarburos utilizando los reactores de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por utilizar el reactor de manera que se alimenta una corriente conteniendo metano por uno de los extremos del lecho de catalizador y una corriente conteniendo oxígeno desde el lado opuesto de la pared porosa, atravesando el cuerpo cerámico poroso para llegar al lecho de catalizador donde transcurre la reacción con oxígeno.

FIG. 1

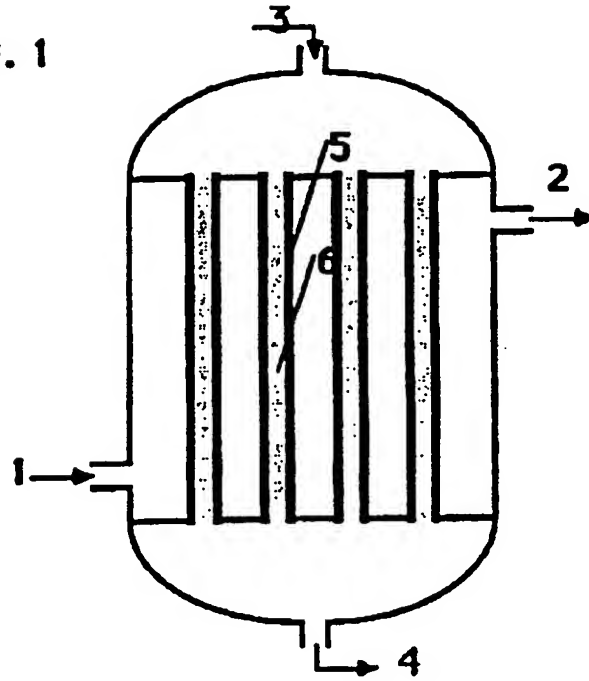
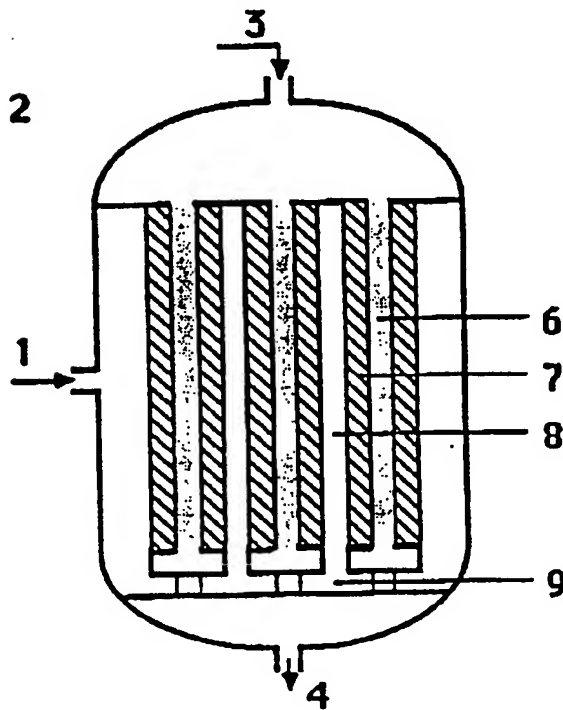


FIG. 2



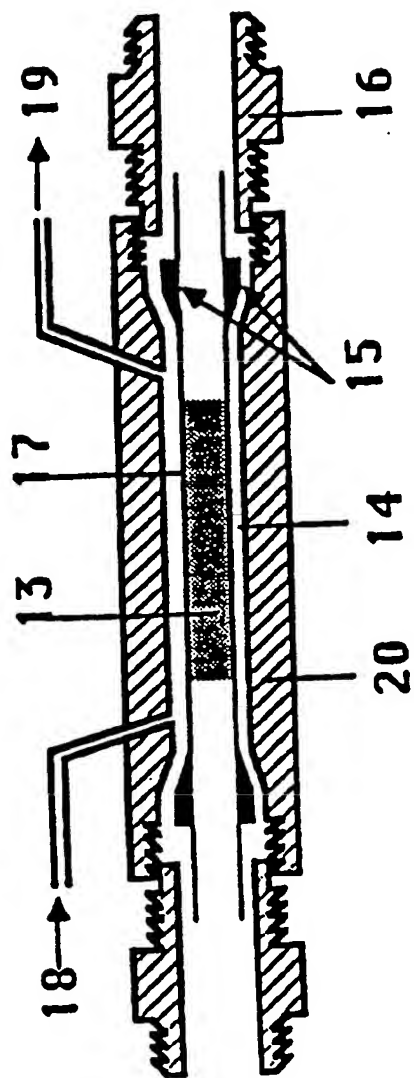
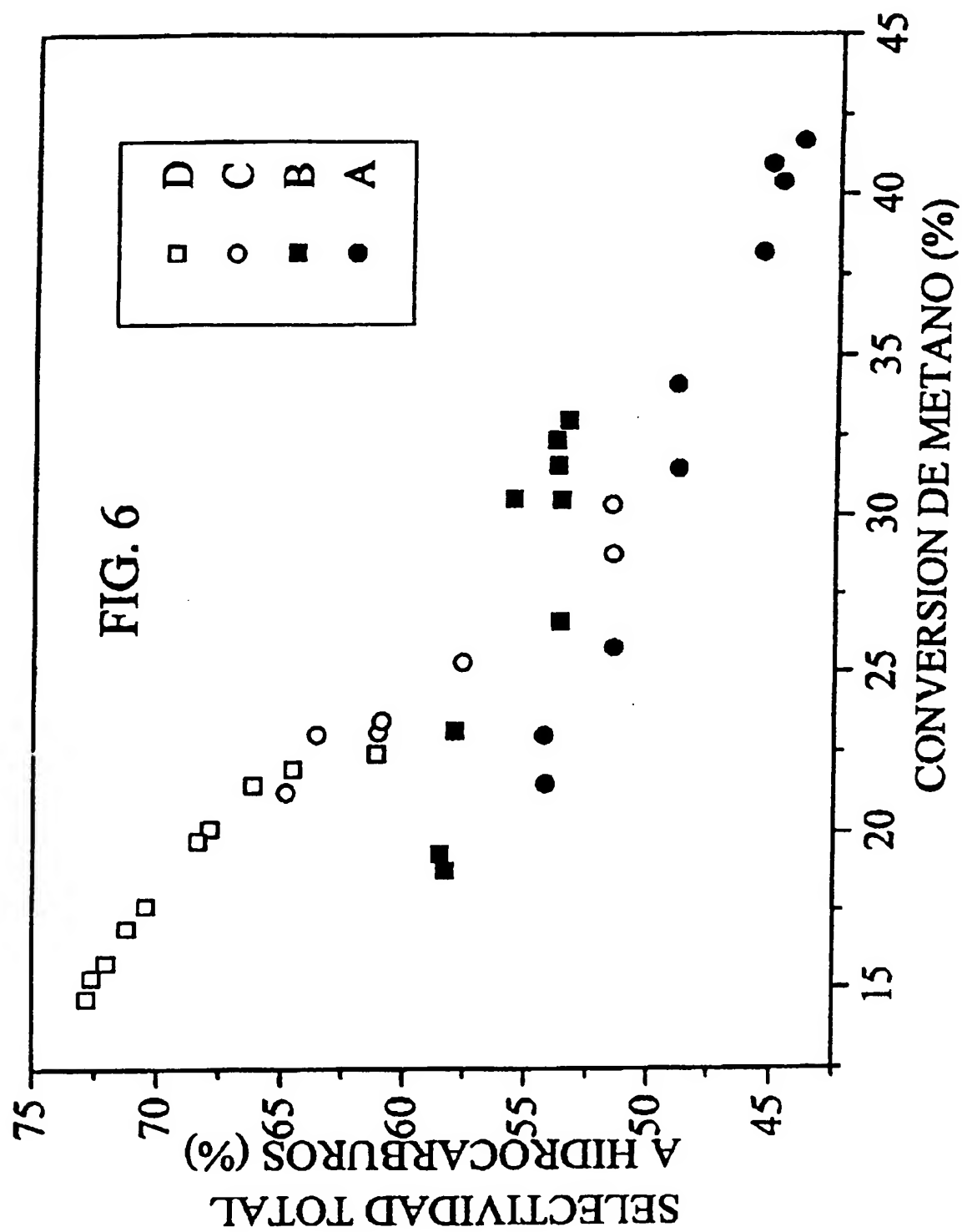


FIG. 5





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

⑪ ES 2 079 996

⑫ N.º s. licitud: 9301314

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 14.06.93

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.º: C07C 2/84, B01J 12/00, 8/06

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 4791079 A (ARCO CHEMICAL COMPANY) (13.12.88) * Ejemplos 4 y 6 *	1-3, 10
A	US 5025108 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) (18.06.91)	
A	US 5106590 A (DAVY McKEE LIMITED) (21.04.92)	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
18.12.95

Examinador
M.P. Corral Martínez

Página
1/1

FIG. 3

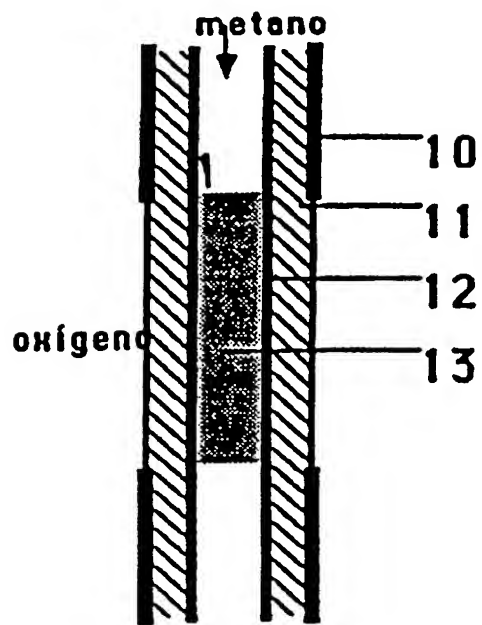


FIG. 4

